# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
  - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
  - FADED TEXT
  - ILLEGIBLE TEXT
  - SKEWED/SLANTED IMAGES
  - COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

· 

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

02-291603

(43) Date of publication of application: 03.12.1990

(51) Int. CI.

H01B 1/12 C08F283/12 H01M 6/18 H01M 10/40

(21) Application number : **01-343598** 

(71) Applicant: HITACHI MAXELL LTD

(22) Date of filing:

29, 12, 1989

(72) Inventor: AKASHIRO KIYOAKI

NAGAI TATSU KAWAKAMI AKIRA

(30) Priority

Priority number: 64 1767

Priority date : 07.01.1989

Priority country: JP

64 1768

07.01.1989

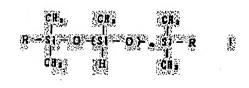
JP

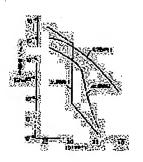
ř

### (54) ION CONDUCTIVE POLYMER ELECTROLYTE AND BATTERY USING IT

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrolyte of high ion conductivity by obtaining a low glass transition temperature and low crystallinity by means of a bridged polymer containing Si, and dissolving Li salt therein to obtain a polymer electrolyte. CONSTITUTION: Oligo siloxane halide expressed by the expression I, and polyether glycol expressed by the expression II (; r=5-40), and having an unsaturated group at its end are used and are put in reaction against each other at 20-100°C using octyl acid zinc as catalyst in such a manner that the hydroxide group or unsaturated group provided at the end of the latter is 0.1 to 2 moles or so against Imole of the SiH group of the former, and thus a grafted material is produced and is further modified and a vinyl group or hydroxide group is introduced at the end of the molecule, and they are put in reaction against each other at 25-100°C for 5-120 minutes so as to produce a bridged





polymer. This product has a low glass transition temperature and low crystallinity, and high ion conductivity is obtained when LiBr is dissolved therein by 3 to 20wt% against the polymer to form a polymer electrolyte, and good results are obtained when the electrolyte is used in Li batteries.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

19日本国特許庁(JP)

⑩特許 出願公開

## @ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-291603

善査請求 未請求 請求項の数 40 (金13頁)

❸公開 平成2年(1990)12月3日

❷発明の名称 イオン伝導性ボリマー電解質およびこれを用いた電池

②特 頭 平1-343598

❷出 顧 平1(1989)12月29日

**②発明者 赤代 清明 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社** 

**砲発 明 碧 艮 井 龍 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社** 

②発明者 川 上 章 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社

砂出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号砂代 理 人 弁理士 祢宜元 邦夫

### 明 和 含

### 1. 発明の名称

優先橋主張

イオン伝導性ポリマー電解質およびこれを用い た電池

### 2.特許請求の範囲

- (1) 塩と有機ポリマーとの複合体からなるイオン伝導性ポリマー電解質において、上記の有機ポリマーであつて、リマーがケイ楽を含有した架橋ポリマーであつて、25 でにおけるイオン伝導度がしx16・15/cmより大きいことを特徴とするイオン伝導性ポリマー電解質。
- (2) 25でにおけるイオン伝導度が2×10~ S/cs以上である語求項(I)に記載のイオン伝導性 ボリマー電解費。
- (3) ケイ雲を含有した契橋ボリマーの結晶化度が30%以下である対決項(山に記載のイオン伝導性ボリマー戦解数。
- (4) ケイ素を含有した架橋ボリマーの結局化度が12%以下である波求項団に記載のイオン伝導性ボリマー電解質。

- (5) ケイ素を含有した契替ポリマーがアモルフ アスである請求項句に記載のイオン伝導性ポリマ 一電解質。
- (6) ケイ素を含有した契領ポリマーのガラスを 砂温度が-40で以下である請求項(I)に記載のイオン伝導性ポリマー質解質。
- (7) ケイ策を含有した発揚ポリマーのガラス任 移温度が-50で以下である額求項例に記載のイ オン伝導性ポリマー電解費。
- (8) ケイ素を含有した視器ポリマーの動的環央 弾性率が25℃で1×10° dyne/d以下である 値求項(1)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。
- (9) ケイ素を含有した無循ボリマーの動的損失 弾性率が25℃でL×10・dyne/d以下である 請求項間に記載のイオン伝導性ポリマー電解賞。 (10) ケイ素を含有した架投ポリマーの動的貯蔵
- では平が25℃でリ×10 dyne/cd以下である 請求項目に記載のイオン伝達性ポリマー電解質。
- (11) ケイ素を含有した集績ポリマーがゴム状の機械的性質を有する結束項(I)に記載のイオン伝導

### 特開平2-291603 (2)

性ボリマー電解費。

1.

(13) ケイ黄を含有した葉嶺ボリマーがアルギレ ンオキシドを20重量%以上含有する請求項心に 記載のイオン伝導性ポリマー管解析。

- (13) ケイ素を合有した葉根ボリマーがアルキレ ンオキシドを80世景が以上合有する胡浪項四に 起収のイオン伝送性ポリマー電解管。
- (14) アルキレンオキシドがエチレンオキシドで ある趙求項四または如に記載のイオン伝導性ポリ マー電解費。
- (15) ケイ素を含有した架積ポリマーにおいてケー イ案がつぎの①~④式:
  - O -SI-CH\_CHR(CH\_)\_
  - -SI-CHECHRCO
  - S -SIO-CHRCH:
  - @ \$ i 0 \$ i 0

(武中、RはHまたはCHs.pは(または 1である)

のうちのいずれかの結合状態で含まれている諸求

項目に記載のイオン伝導性ポリマー運動性。

- (16) ケイ紫を含有した紫嶺ボリマーにおいてケ イ素がO式または母式の結合状態で含まれている 請求項時に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。
- (17) ケイ素を含有した架橋ボリマーが、SiR 毎を有する有機ケイ港化合物と分子束端に不送和 蓋を有するボリエーテルグリコールとのグラフト 化物を原料とした架筒ポリマーからなる値求項似 に記載のイオン伝導性ポリマー電解賞。
- (IB) SIH差を有する有機ケイ滑化合物の諸点 が300℃以下である請求項切に記載のイオン伝 現性ポリマー電解質。
- (19) SIH基を有する存職ケイ電化合物が、メ チルトリス(ジメチルシロキシル)シラン、i. 1・2ートリメチルジシラン、テトラメチルトリ シラン、フエニルシラン、オリゴシロキ チンハイ ドライド、シクロオリゴシロキタンハイドライド、 トリス(ジメチルシリル)アミンおよびアルキル シランの中から選ばれる少なくとも一種である語 求項回に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。
- (28) 分子末端に不飽和基を有するポリエーテル グリコールがエテレンオキシドを提成単位とした **泉独または共重合体よりなる請求項のに記載のイニー** オン伝導性ポリマー電解費。
- (21) グラフト化物が、有機ケイ氧化合物のSi H 益とボリエーテルグリコールの水酸益との反応 · で得られる、分子末端に不飽和塩を有するグラフ (27) 分子末端に不塑和基を有するグラフト化物 マー電解質。
- (22) グラフト化物が、有機ケイ素化合物のSi H基とポリエーテルグリコールの分子末端の不飽 和茲との反応で得られる、分子来端に水酸苺を有 するグラフト化物である緯水頂のに記載のイオン 伝導性ポリマー電解性。
- (23) グラフト化物の分子未崎が仙の宮龍基で変 性されている趙求頂四に記載のイオン伝導性ポリ
- (24) グラフト化物の分子末端がピニル茲または 水酸苗で変性されている緯求項的に記載のイオン 伝導性ポリマー電解費。

- (25) グラフト化物の分子末端の不飽和差が水陰 基で変性されている請求項のに記載のイオン伝導 姓ポリマー電解費。
- (26) グラフト化物の分子宗錦の水酸基がピニル 基で変性されている語求項的に記載のイオン伝導 性ポリマー電解費。
- 上化物である請求項切に記載のイオン伝導性ポリ … が、有視過載化物、アゾビス化合物、分子両末端 にSLR基を有するポリジメチルシロキサンのう ちの少なくとも1種の架橋期により、あるいはガ ンマ縁、電子線、紫外線、可視光線、赤外線のう ちの少なくとも一種の限制により、架橋されて、 ケイ素を含有した架路ボリマーとされた頭求項の に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。
  - (28) 分子末端に水散器を有するグラフト化物が、 ダイソシアネート、ジアモン、ジカルボン殻、ジ カルボン酸塩化物、メチロール化合物、エピクロ ヒドリン、ジメチルジクロロシランのうちの少な くともし種の架構剤により、架橋されて、ケイ煮 を合有した媼嬌ポリマーとされた請求項のに記載

### 持開平2-291603 (3)

のイオン伝導性ポリマー管解質。

- (29) 分子来端が水散基で変性されたグラフト化物が、ジイソシアネート、ジアミン、ジカルボン酸に化物、ノチロール化合物、エピクロヒドリン、ジメテルジクロロシランのうちの少なくとも1種の深情解により、架踏されて、ケイ電を含有した架器ボリマーとされた胡沢境的に記載のイオン伝導性ボリマー電解性。
- (30) 分子来端がピニル基で変性されたグラフト化物が、有機過酸化物、アゾピス化合物、分子再来傾にSIH基を有するポリジメチルシロキサンのうちの少なくとも1種の架け門により、あるいはガンマ線、電子線、紫外線、可視光線、赤外線のうちの少なくとも一種の探射により、架橋されて、ケイ素を含有した架橋ボリマーとされた情報環境に配取のイオン抵海性ポリマー電解質。
- (31) 塩がアルカリ金属の塩である請求項(I)に記 酸のイオン促進性ボリマー電解質。
- (32) アルカリ金属の塩がリテウム塩である請求 項(31)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。

酸化物、コパルト酸化物、マンガン酸化物および 海電機ポリマーの中から選ばれる少なくとも一様 である超球項(38)に記載の覚池。

### 3.免窃の詳細な説明

### (産業上の利用分野)

本発明は、イオン伝導性ポリマー電解質、特に リチウムイオン伝導性ポリマー電解質と、これを 用いたリチウム電池などの電池に関する。

### (健康の技術)

リチウム電池用などのリチウムイオン伝導性の 固体電解質として、柔軟性がありフィルム状に収 形することが容易なポリマー電解質を用いる試み がなされている。

このボリマー電解質は、リチウム塩を溶解する 育機ポリマーとリチウム塩との複合体からなるも のであり、その柔軟でフィルム状に皮形すること が容易であるという特性を生かして、これを神型 化や小型化が要請されているリチウム電池に適用 すれば、管池作製のための作業性や財正の面で有 利となり、低コスト化にも役立たせることができ (33) 複合体としてケイ器を含存した架橋ボリマー中に塩が溶解して形成された循体を含む請求項(山に配数のイオン伝導性ボリマー管解質。

- (34) 複合体中の塩がケイ素を合有した契機ポリマーに対しの1重量が以上含まれている請求項(I)に記載のイオン伝導性ポリマー就解費。
- (35) 複合体中の塩がケイ素を含有した架橋ボリマーに対し I ~ 3 0 型量が含まれている設定項(34)に記載のイオン伝導性ボリマー電解質。
- (36) 複合体中の塩がケイ炭を合有した製造以りマーに対し3~20重量が含まれている請求項(35)に配載のイオン伝導性以リマー電解質。
- (37) 複合体がフィルム状の形状を存する請求項 (I)に記載のイオン伝導性ポリマー電解質。
- (38) 超求項(1) ~(37)のいずれかに記載のイオン伝導性ポリマー電解質が正路と負極との間に配置されていることを特徴とする電池。
- (39) 負極がリチウムを主成分とする金属からなる過水項(38)に配配の電池。
- (40) 正極がカルコゲナイド化合物、パナジウム

るという利点がある。

また、このようなポリマー電解質は、リチウム 電池に限らず、その集飲性によつてエレクトロク ロミツクデイスプレイなどの電解質やリチウムイ オン環度センサー、リチウムイオン分類数などと しても有用であると考えられている。

ポリマー電解質を構成させる有機ポリマーとしては、今日まで、ポリエチレンオキシド (M. B. Armond. Fast lon Transport in Solid. | 31 (1979) )、ポリエチレンイミン (T. Takahashi el al. Selid State lonics 184|9 32] (1986))、ポリエチレンサクシネート (M. Watanabe el al. Macromolecules. 17. 2902 (1984))、架鍋トリオールポリエチレンオキンド (Polymer Journal. Vol8, Noll. 809 (1986)) などが報告されている。

【発明が解決しようとする課題】

特億平2-291603 (4)

しかるに、上記往来の有機ポリマーとリチウム 塩との複合体からなるポリマー電解質にあつては、 25 ででのイオン伝導度が1×10°~1×10 \*S/ロと低いため、リチウム電池や前述の各様 用途に応用したとき、その性能上充分に満足できないという問題があつた。

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu$$
 ...(a)  
 $\sigma = q \cdot a_0 \cdot \exp A \cdot \exp B$  ...(b)  
 $A = (-1/2 \cdot k1) (q_0 D/k1)$ 

は、式()のキャリアー海度 (n) よりも、大きくイオン伝導に関与しているキャリアー移動度 (μ) を向上させる必要がある。また、そのためには式()のガラス転移温度 (Te) を低くすること、Te での比容積 (Fe) を大きくすること、言い候えると結晶化度を低くすることが必要である。

このことは、P. H. Blonsky elal (Solid State lonics 18&19, 258 (1986))が、ポリエチレンオギシドのTe - 60でに対し、-83でのでは対し、-83でのではない、微状ではあるが1×10~5/mののポリマの確解質を得ていることや、またM. Walans be (Pelymer Journal, Vol 8. Noll, BD9 (1986))らが、ポリエチレンオギシドの結晶化度70%に対し、反答を発にし、1×10~5/mのポリマーで解質を発行し、1×10~5/mのポリマーで解質を発行し、1×10~5/mのポリマーで解析を多くにし、1×10~5/mのポリマーで解析をあることからも支持される。

したがつて、本発明の質的は、ポリマー電解質

 $B = \frac{-r \, \forall i}{\forall_{\bullet} \, \left( f_{\bullet} + \alpha \, \left( f_{-} \, T_{+} \right) \right)}$ 

ただし、4:electric charge

n : number of ionic carriers

# : lonic mobility

No : constant

W : ionic dissociation energy

\* : relative dislectric cosstons

k : Boltzmann's constant

90 : constant

D : diffugaion constant

f inderical factor to correct the overlap of from volume

VI : critical hole required for los condection

Ve : specific volume at Tg

Pa: free volume fraction at Ta

a : thermat expansion coefficient of free volume

「figless transition temperature したがつて、イオン伝名度を向上させるために

の有機ポリマーとして、従来使用の有機ポリマー に比べて、ガラス転移温度が低く、かつ結晶化度 が低い弾機ポリエーテルを用いることによつて、 室温で固体状でかつ良好なリチウムイオン伝導性 を示すイオン伝導性ポリマー電解質を提供するこ と、またこのポリマー電解質を用いたリチウム電 他などの電池を提供することにある。

### (課題を解決するための手段)

成するに至つたものである。

すなわち、本発明の第1は、リチウム塩などの 切と有疑ポリマーとの複合体からなるイオン伝導 性ポリマー電解質において、上記の有類ポリマー がケイ素を含有した塑焼ポリマーであつて、25 でにおけるイオン伝導度が1×10~15/00より 大きいことを特徴とするイオン伝導性ポリマー電 解質に係るものである。

また、本発明の第2は、上記視成のイオン伝達性ポリマー電解質を正確と負債との間に配置したことを特徴とするリチウム電池などの電池に係るものである。

### (発明の構成・作用)

本発明において使用するケイ素を含有した数様ポリマーとは、その結晶化度が30%以下、好ましくは12%以下、特に好ましくはアモルファスとなるような低い結晶化度を有するものであると共に、そのガラス転移温度が-40で以下、好ましくは-50で以下となるものである。

また、この架橋ボリマーは、その動的損失弾性

### @ -SIO-\$10

(式中、RはHまたはCHo、pはDまたは lである)

のうちのいずれかの結合状態、特に①式または② 式の結合状態で含まれているのが望ましい。

本発明において用いられる上記銀編ポリマーの 最も代表的なものとしては、従来の架橋トリオー ルポリエチレンオキシドが下記の式;

で表されるグリセリンのエチレンオキシド付加物をトリレンジイソシアネート(TDI)で架構をせてなるものであるのに対し、これと塩の溶解性は同じであるが、ガラス転移温度と結晶化度が向は同じであるが、ガラス転移温度と結晶化度が向いてあるが、ガラスによいである。 SIH基を有する有限ケイ素化合物と分子末端に 不飽和基を有するポリエーテルグリコールのグラフト化物を用い、これを選定の手段で規模したものを挙げることができる。

### 特別平2-291603 (5)

率が25でで1×10°dyne/d以下、好会しくは1×10°dyne/d以下であるのがよく、さらにその幼的貯蔵器性率が25でで1×10°dyne/d以下となり、特にゴム状の機械的性質を示すものであるのがよい。これは、上記の如き弾性率を有することによつて、粘性でかっ伸指しやすいという性質を示すことから、ポリマー分子中でのイオンの移動に望ましい結果が得られるからである。

このような性質を有する本処明の上記録結ポリマーは、その分子内にアルキレンオキシドを20 重量光以上、好ましくは80重量光以上含んでいるのがよく、特に上記アルキレンオキシドがエチレンオキシドを主成分とした6のであるのがよい。また、ポリマー分子内のケィ者原子としては、主としてつきの①~の式:

Ø -SIO-CHRCH.

上記のSiH 体を有する有機ケイ悪化合物の例としては、つぎの式(1):

(RはHまたはCH。、mは1~7である) で支されるオリゴシロキサンハイドライド、つぎ の式の:

で表されるシクロオリゴシロキテンハイドライド、 つぎの式仰;

で<mark>要されるメチルトリス (ジメチルシロキシル)</mark> シラン、つぎの式(4):

### 特朗平2-291603 (6)

で表されるし・1・2ートリメチルジシラン、つ ぎの式冊:

で表されるテトラノチルトリシラン、つぎの式邸;

で畏されるフエニルシラン、つぎの式切っ

で要されるトリス (ジメチルシリル) アミン、つぎの太郎 ;

R-SIII ( Rはアルキル基である) →回 で表されるアルキルシランなどがある。

で示される益、pは0または1、xは0.1~1.0、 tは1~200、 tは2~6である]で表されるものが好ましく用いられる。ここで、Y(エチレンオキシド)と2(プロピレンオキシドなど)との共卑合比(x)は、塩を充分に溶解させるために、0.1~1.0の範囲とする必要があるが、架橋ポリマーのガラス転移温度の低下に容好さる2成分が塩を充分に溶解しないので、特に好きしくは0.6~1.0の範囲とするのがよい。

また、両式的、の中の「は上記のY、2の付加 それ数を示しているが、この「は1~200の整 数であることが必要である。「か8ではエチレン オキンドが付加していないために、 塩を冷解する そのは果イオン伝導性が得られず、また「が20 0より大きくなると、無視反応が起こりにくくなって未供稿のグラフト化物が多く残り、この場合 イオン伝導性が大きく低下してしまうためである。 最適には、契請求リマーのガラスを抄載度が低く、 あ分子資運動を十分に行いうるように、「-5~ 48であるのがよい。 これらの有限ケイ素化合物は、いずれも架構ポリマーのガラス転移器度を低くする働きを有するが、その中でも特に適点が300 で以下であるもの、たとえばメチルトリス (ジメチルシロキシル) シラン (議点200で)、1・1・2~トリメチルジシラン (議点20で)、 ペンタメテルトリシロキサン (議点121で)、シクロテトラシロキサン (適点190で)などが好ましい。

この有限ケイ素化合物と反応させる前部の分子 来端に不飽和差を有するポリエーテルグリコール としては、つぎの式倒、如;

(式中、RはHまたはCH3、YはOCH2CH2、 2はOCH4C(CH4)日、 -(CH2 )- またはつぎの 式:

グラフト化物の生成に隠しては、有機ケイ条化合物のSIH基1モルに対し、ポリエーチルグリコールの末端水酸苗または不飽和水が0.1~2モル程度となるように反応させる反応は、触線として水酸基をグラフト化する反応は、触線としてオクチル酸亜鉛、オクチル酸銀などの金属型を用いて、20~100での温度をグラフト化する反応は、ヘキサクロロ白金酸、テトラクロロ合金酸、テトラクロな金酸、テトラクロな金酸、テトラクロな金酸、アトラクロなるのがよりに、0.25~180での温度で反応させるのが呼ばしい。

15

### 特礎平2-291603 (ア)

では、これを過宜の手段で変性して未続にビニル 基を選入することができる。

本発明においては、このようにして例られる往 ャのグラフト化物を領替処理して架積ポリマーを 生成する。分子末端に水酸器を有するグラフト化 物または分子未購が水飲造で収性されたグラフト 化物の場合、これを架鎖するための梁鷸剤として、 水酸基と反応しうる2官認健化合物、たとえばへ キサメチレングイソシアネート、2・4ートリレ ンダイソシアネート、メチレンピス(4ーフエニ ルイソシアネート) 、キシリレンジイソシアネー トなどのジイソシアネート、エチレンジアミン、 プトレシンなどのジアミン、シユウ酸、マロン酸、 コハク酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのジ カルボン酸、塩化スクシネルなどのジカルボン酸 塩化物、ジメチル尿素などのメチロール化合物、 エピクロルヒドリン、ジメチルジクロロシランな どが用いられる。

上記の気情反応は、通常触媒、たとえばジイソ シアネートの場合有機スズ化合物を用いて、25

ンクロヘキサンカルボニトリルなどのアゾビス化合物などが用いられる。その使用量はグラフト化物 100 単思部に対し過常0.01~1 遺量部程度でよく、領域反応は25~100でで5分~2時間程度で行うことができる。

また、分子末端の不飽和基や上記ビニル扱と反 応しうるつぎの式切;

で表される国来端にS1 7 悠を有するボリジメチルシロキサンを用いて気調処理してもよく、さらに電子線、ガンマ線、紫外線、可視光線または赤外線を解射して気線処理することもできる。この場合も、未気機のグラフト化物が残らないように反応させるようにするのがよい。

本発明において、上記の伝統ポリマーと共仁、 イオン伝導性ポリマー電解質を構成させる塩とし ては、アルカリ金属の塩、枠にリチウム塩を使用 するのが好ましい。このリチウム塩としては、後

一方、分子宋崎に不約和話を有するグラフト化物または分子末端がピニル芸で変性されたグラフト化物の場合、これらの基を開程重合することのできるクメンとドロパーオキサイド、過酸化カリウム、ブチルヒドロパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジー・プチルパーオキサイドなどの有疑の化物、アゾピスイソブチロニトリル、アゾピススー2・4ージメチルパレロニトリル、アゾピス

来のボリマー電解質に用いられているものがいずれも使用可能であり、たとえばLiBr、Lil、LiSCN、LiBP。、LiAsF。、LiC 40。、LiCF,SO。、LiC。F,2SO。、LiHglaなどが挙げられる。

これらのリチウム塩を代表例とする塩は、これと集倒ボリマーとからなる塩合体中、上記ポリマーに対し通常の1 重量が以上の使用量とされているのがよく、好ましくは1~30重量%の範囲、特に3~20重量%の範囲であるのがよい。

本発明のイオン伝導性ポリマー保解質は、上記の保護ポリマーと上記の堪との複合体からなるものであるが、この複合体は、たとえば上記の架線ポリマーを塩が溶解された有機溶糕溶液に浸漉し、 臨時被を架構ポリマー中に浸透させてから、有機 治療液を解構ポリマー中に浸透させてから、有機 治療液を薬剤ポリマー中に浸透させてから、有機 治療液を薬剤ポリマー中に浸透させてから、有機

このように発揚ポリマーを塩溶液に浸透することにより、塩が製造ポリマー中のエーテル検索に 遺体を形成して結合し、熔峰除去後も上記結合が

x>1

:

e . .

· 1

i≥ ... .

2 × 10

" **!** .

. .

持開平2-291603 (8)

保たれて、環想ポリマーと塩との複合体が得られる。すなわち、この複合体は、装領ポリマー中に塩が溶解して形成された遺体を含むものであつて、かかる複合体よりなるイオン伝導性ポリマー電解質は、2.5 をにおけるイオン伝導性ポリマー電解S/mよりも大きい、特に2×10<sup>-1</sup> S/m以上の異いイオン伝導性を示すものである。

また、本発明のポリマー電解賞をリチウム電池

の故有機線は表演発は去すればよい。そうすることによつて、ポリマー電解質と正価活物質などとが現在一体化したものが得られる。 ポリマー電解質を得るにあたつて、リチウム医などの個を溶解させる有価溶像としては、塩を充分に溶解し、かつポリマーと反応しない有機溶像、たとえばアセトン、テトラヒドロフラン、ツメトキシエタン、ジオキソラン、アロビレンカーボネ

の正極に適用する場合は、気持府のグラフト化物、

保護剤、正極密物質などを所定割合で加え、上記

グラフト化物を架構させたのち成形し、得られた

成形体をリテウム塩の容線溶媒溶液に浸摘し、そ

ート、アセトニトリル、ジメチルフォルムアミドなどが用いられる。 第1回は上記した本発明のボリマー電解質を用いたリチウム電池の一例を示すもので、回中、1 はステンレス細からなる方形平板状の正極集電板、

2 は同辺を一面倒へ段状に折磨した主面と同じ向 まの平坦状の周辺部 2 a を設けたステンレス関か らなる浅い方形皿状の負極色電板、3 は両紙気質

低!. 2の対向する周辺部 l a . ? a 間を対止する接着対信である。

4 は両極準電板 1. 2間に構成された空間 5 内において正極準電板 1 例に配された本発明のポリマー 四解質と正極活動質などとを既遠の方法にてシート状に減形してなる正極、 5 は空間 5 内において負債無電板 2 側に数強されたリチウム たんは 1 チウム 合金からなる負債、 7 は正極 4 と負債 6 との間に介在させた前記本発明のポリマー 電解管をシート状に成形してなるセパレーダである。

なお、上記正極4は、場合により正極信物質とポリテトラフルオロエチレン指来などの結巻剤や電子伝導助剤とを混合してシート状に成形したものなどであつてもよい。正極4に用いる正価活物質としては、たとえばTlS。、MoS。、V。Oia、V。Oia、VS。、NiPS。、ポリアニリン、ポリピロール、ポリテオフエンなどの1種もしくは2種以上が用いられる。

このように構成されるリチウム電池は、セパレータ1が前記のイオン伝導性ポリマー電解質から

なるシート状物であることにより、また正極4が 上記のイオン伝導性ポリマー電解質を含む図域の シート状物であることによって、電池の理想を 電池作製のための作業性、封止の値質性など質の 上に寄与させることができ、また後後年解質の 上に寄与させることができ、また後 がなるの心配が本質的にないといった を存するうえに、上記ポリマー 選解性がその オン伝導性にすぐれていることにより、一次電池 としての放電特性や二次電池としての充放電ティ クル特性に非常にすぐれたものとなる。

なお、上記の電池は、食怪がリチウムまたはその合金を主成分とした金属からなるリチウム電池を示したものであるが、これ以外の偽の食器活物質を開いたものであつてもよく、この場合に正体活物質としては前紀物質を含むカルコゲナイド化合物、パナジウム酸化物、コペルト酸化物、マンガン酸化物、導電性ポリマーなどを広く使用できるものである。

このような各種の電池において、正確と負傷と の間に本発明のポリマー宮解質を少なくとも配理

### 特開平2-291603 (9)

させることにより、上記のリチクム電池と同様の 賃池体性にすぐれたものを得ることができる。

### (発明の効果)

以上のように、本類明によれば、室温で固体収 であつてかつ高いイオン伝導性、特にリチウムイ オン伝導性を示すイオン伝典性ポリマー電解費と これを用いた電池を提供することができる。

### (宝施例)

以下に、本発明の実施例を記載してより具体的 に説明する。

メチルトリス (ジメチルシロキシル) シチン ( 東レシリコーン社製) 2.6 g と、平均分予量 1.8 0 0 のアリル化ポリエテレングリコール (日本油 路社製)20gと、塩化白金酸カリウム2gとを 混合し、スターラーで撹拌しながら100℃で3 時間反応させ、グラフト化物を得た。このグラフ ト化物18gにブチルピニルエーチル8gを加え、 酢酸水銀触媒下で100℃で18時間浸病させて、 来端水蝕基をビニル益に変性した。

### 実績例3

メチルトリス (ジメチルシロキシル) シラン ( 東レシリコーン社製)26gと、平均分子豊1.0 0 0 のアリル化ポリエチレングリコール (日本油 脂社製)20gと、触媒としてオクチル酸亜鉛2 ■とを混合し、100℃で5時間反応させて、末 端アリル器を有するグラフト化物を得た。

このようにして得たグラフト化物10gと、再 未端にSiH基を存するポリジノテルシロチサン (チウ素社製、分子量208.5) 1.0gと、塩化 白金融カリウムとを混合し、アルゴンガス中ホッ トプレート上で100℃でも時間反応させて架橋 処理し、発情ポリマーを得た。このポリマーを用 いて、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマ 一電解質を得た。

### 実协例 4

実施例3と同様にして得たグラフト化物を電子 線の照射で架模して、架器ポリマーとし、これを 用いて以下実施側1と同様にしてシート状ポリマ 一個解實を得た。

つぎに、この末端ピニル益を弁するグラフト化 物4gに、アソピスイソブチロニトリルをょ~2 ■添加し、アルゴンガス中ホツトプレート上でし 0 8 でで 1 時間反応させて架橋処理し、気情ポリ マーを得た。得られた架橋ボリマーをアルミニウ ム扱からはがし、アセトン中に设慮し、未反応物 をアセトンに溶解除去した。

つづいて、この架観ボリマーを2里量分のLi BP』のアセトン溶液中に 8 時間浸漉し、上記の LIBP。フセトン溶液を架橋ボリマー中に合設 させたのち、アセトンを舊発験去して、厚さ0.1 mのシート伏ボリマー電解質を得た。

### 宝排图 2

実施例」と同様にして得た宋端水酸基を存する グラフト化物 1.0 gに、ヘキサメチレンジィソシ アネートを0.8 4 g (等モル) 添加し、ウレクン 化触媒下アルゴンガス中ホツトプレート上で10 0 でで 3 時間反応させて薬婦処理し、架橋ポリマ ーを得た。このポリマーを用いて、以下実施例1 と同様にしてシート状ポリマー世解質を得た。

### 实施例 5

実施例3と同様にして得たグラフト化物10g に、35重量が碳酸水溶液 0.3 4 8 を加え、窒素 ガス気波下室温で9時間混合した。0℃で一夜放 置後、60以下で水酸化ナトリウム水溶液を注い で、中和することにより、分子未済をアリル基か 6水酸器に変性した。

このようにして得た未論変性グラフト化物を実 施例2と同様にして架崎処理して、景橋ポリマー とし、これを用いて以下実施例!と同様にしてシ 一ト状ポリマー電解質を得た。

### 宝牌侧 6

メチルトリス (ジメチルシロキシル) シラン ( 東レシリコーン社製) 2.6 g と、平均分子量 1.0 00のポリエチレングリコールメタグリレート ( 日本摘脂社戦》20gと、オクチル酸亜鉛10g とを混合し、スターラーで規律しながら100℃ で5時間反応させて、グラフト化物を得た。

このグラフト化物を実施例1と同様にしてアゾ ピスイソプチロニトリルで発荷処理して、領域ボ

### 特閒平2-291603 (10)

リマーとし、これを用いて以下実施例1と同様に してシート状ポリマー電解費を得た。

### 実施例?

メチルトリス(ジナチルシロキシル)シラン( 取レシリコーン社製) 2.6 e と、平均分子量 5.5 0 のアリル化ポリエチレングリコール (日本油脂 社製)11gとを用いた以外は、実施関」と同様 にしてグラフト化物を得、このグラフト化物を実 施御2と同様に架構処理して、集績ポリマーとし、 以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー登録 質を得た。

### 実施例8

メテルトリス(ジメチルシロキシル)シラン( 東レシリコーン社製) 2.6gと、平均分子量 2.0 0 0 のアリル化ポリエチレングリコール(日本油 脂社製)40gとを用いた以外は、実施例しと同 様にしてグラフト化物を得、このグラフト化物を 実施例 2 と同様に架機処理して、架橋用リマーと し、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー 電解質を摂た。

48を用いた以外は、実施例1と同様にしてグラ フト化物を得、ついでごのグラフト化物を実施例 2と同様に銀橋処理して、架橋ボリマーとし、以 下実施例しと関係にしてシート状ポリマー電解費。 を得た。

### 突絶例 [2

メチルトリス (ジメチルシロキシル) シランに 代えて、1・1・2ートリメテルジシラン (チツ 累社製) 1.0 gを用いた以外は、実施例 1 と同様 にしてグラフト化物を得、このグラフト化物を実 推例 2 と同様に架誘処理して、架橋ポリマーとし、 以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解 質を得た。

### 実施例13

メチルトリス (ジメチルシロキシル) シランに 代えて、フェニルシラン(チツ菜社製) 1,0 B 8 を用いた以外は、実施例1と関様にしてグラフト 化物を得っこのグラフト化物を実施倒2と同様に 集縁処理して、架橋ボリマーとし、以下実施例! と同様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

### 突悠例9

メチルトリス (ジメチルシロキシル) シラン ( 泉レシリコーン社製) 2.6gと、平均分子量 L.] 0 0 のアリル化ポリスーテルグリコール(日本油 島社製でエチレンオキシドとプロピレンオキシド との共重合比の75/G25)22gとを用いた 以外は、実施例1と同様にしてグラフト化物を得、 このグラフト化物を実施例2と同様に筆続処理し て、気機ポリマーとし、以下実施別」と関係にし てシート状ポリマー電解質を得た。

メチルトリス (ジメチルシロキシル) シランに 代えて、ペンタメチルトリシロキサン1.0gを用 いた以外は、実施例1と同様にしてグラフト化物 を得、このグラフト化労を実施例2と同様に架橋 処理して、滎崎ポリマーとし、以下実施例」と同 様にしてシート状ポリマー電解質を得た。

### 実施例!!

メチルトリス (ジメチルシロキシル) シラン仁 代えて、テトラメチルシクロテトラシロキサン2

### 実施例 1 4

メチルトリス (ジメチルシロキシル) シランに 代えて、トリス (ジメチルシサル) アミン1.9 | gを用いた以外は、実施例1と同様にしてゲラフ ト化物を舟、ついでこのグラフト化物を実施例 2 と同様に架崎処理して、菜碕ボリマーとし、以下 実施例1と同様にしてシート状ポリマー電解賞を 得た。

### 実施例 15

メチルトリス (ジメチルシロキシル) シランに 代えて、n-オクチルシラン 1.4 4 8 を用いた以 外は、実施例1と同様にしてグラフト化物を得、 このグラフト化物を実施併2と同様に架橋処理し て、架橋ポリマーとし、以下実施例」と関機にし てシート状ポリマー電解質を得た。

### 比較倒1

平均分子量 5 Q 0 0 0 のポリエチレンオキシド しゅとししBF。 ひょえらまとなアセトニトリル 5mgに溶解し、マグネチツクスターラーで液浮 して均一に溶解した。得られた粘性溶液をガラス

**特開乎2-291603 (11)** 

益板上に流下し、常医下アルゴンガス中で5時間 放図したのち、真空度(× | 0 ° T o r r 、満度 . 1 0 0 でで ( 0 時間処理して、アセトニトリルを 落免除去し、厚さ 0. | mのシート状のポリマー電 解質を得た。

### 比较例Z

グラフト化物に代えて、平均分子登1000のポリエチレンオキシドトリオール (第1工業製取製) を使用し、これを実施研2と同様に単純処理して、架橋ボリマーとし、以下実施例1と同様にしてシート状ポリマー或解質を得た。

上記の実施例1~15および比較例1,2のボリマー電解質の性能を調べるために、以下のイオン伝導度以験と、ボリマー電解質電池としたときの内部低減減験とを行った。

### <イオン伝導度試験>

各ポリマー電解質をリチウム板でサンドイツチ 状にはさみ、電極間の交流インピーダンス側定を 行い、25でのイオン伝導度を測定した。

<電池の内部抵抗試験>

<枯晶化度>

島海製DSC-30示差走姿熱量計を用いて、 界温速度5℃/分で行い、そのピーク面積から結 品化度を決定した。

つぎに、参考のために、実施例」と比較例1.2の各ポリマー電解質につき、種々の温度条件下でのイオン伝導度を前記と同様の方法で測定した 結果を、第2図に示す。図中、縦軸はイオン伝導度(S/m)、横軸は絶対温度の逆数10°/T 各ポリマー電解質をセパレータとして、第1団に示す構成の途厚1m、一辺の長さしての正方形 再型リチウム電池を作製した。なお、負極はリチウムとアルミニウムとの合金を使用し、また正確 は実施例1~15および比較例1、2と同組成のポリマー電解質とTiS。とを含むシート状成形 物を使用した。

これらの試験結果を、各実施例および比較例で 用いた無額ポリマー(比較例2は未集額のポリオ サレンオキシギ)のガラス転移温度、結晶化度、 25ででの動的損失弾性率および同動的貯蔵弾性 率と共に、後記の第1 表に示す。なお、ポリマー についての上記各特性は、以下の方法で測定した ものである。

くガラス転移温度、弾性率>

類情ポリマーを留3m×長さ40m×区か0.3 ~0.5mの大きさに切断し、オリエンサック製レオハイプロンDDV-0動的結弾性装置を用いて、ガラス転移温度と25での動的損失弾性率および動的貯蔵弾性率を測定した。



### 持閉平2-291603 (12)

	知時半りマーの代理					
	ガラス転移選度 (で)	福品化度 (%)	動的排失可性器 (B°) (d y n c / cd)	動的貯蔵弾性事 (E') (dyoe/d)	ポリマー電解質のイオン伝導度 (25℃、単位:S/ca)	ポリマー電話質電池の内部版出 (25℃、単位1Ω)
实定例 1	-68	0	20×101	6.0×10*	1.0×10-4	
- 2	-55	0	1.0×101	1.0×10*	\$0×10**	333 100
* 3	- 5 &	0	4.0×104	1.0×10°	60×10-1	167
* 4	- \$ 7	0	5.0×184	20×10*	5.0×10-1	200
• 5	~ 5 5	0	F0×18*	1.0×10*	3.0×10-1	380
6	-55	8	1'0×10,	1, 0 × 1 p *	70×10-	332
7	- 5 3	0	6.4×10*	t.2×10*	20×10-	500
* 8 * 9	-53	10	F4×10,	1.2×10*	20×10·	500
- 10	-53 -56	•	1.4×101	L2×10*	20×10-	500
- 11	- 5 5, 3	0	6.0×10.	10×10°	4.0 × 10-1	2 5 0
- 12	-55	o l	8.0×10'	5.0×10°	72×10.2	2 8 5
- 13	-54		1.0×10*	1.0×10*	2.0 × 1 0 · 1	3 3 3
- 14	-53	ŏ	1.4×10:	L2×10"	2.5 ×   p-1	400
- 13	- 5 3		1.4×10*	L2×10*	20×10-4	500
.较阳1	-60	70	40×10*	7.0×10°	20×10-	500
. 2	-51	30	20×10	2.0 × 1.0 •	1.0 × 1 0 - 1	10000

以上の減敗結果から明らかなように、本発明の 実施例1~15のポリマー電解費は、これに用い た架橋ポリマーの結晶化度が10%以下と低く、 ガラス転移進度も-53~60℃と低いため、2 5℃(第2図中、積軸で約335のところ)での イオン伝導度が2.0×10°°~1.0×10°°S/ □の高いイオン伝導度を示しているのに対し、比 蛟貫1,2のポリマー電解賞は、25℃でのイオ ン伝導度が I. 0 × 1 0 <sup>-1</sup> S / ca.、 I. 0 × 1 0 <sup>-1</sup> S ノロと低くなづている。

このため、本発明の実施例1~15のポリマー 電解賞を用いたリチウム電池の25℃での内部抵 抗は、100~5000と小さかつたが、比較例 1. 2のボリマー電解質を用いたリチクム電池の 25ででの内部抵抗は、10KQ、JKQと非常 に大きかつた。

### 4.図面の簡単な説明

第1図は本発明のイオン伝導性ポリマー電解質 も用いたリチウム電池の一例を示す疑問題図、掲 2図は実能例!および比較例!、2のイオン伝導 性ポリマー電解質のイオン伝導度と温度との関係 を示す特性図である。

4→正柄(ボリマー能解費と正桶活物質)、 了ーセパレータ (ポリマー電解質)

日立マクセル株式会社 弁理士 萨耳克



特閒平2-291603 (13)

